

PC film wr AF cty  
Apply to glass.

DERWENT-ACC-NO: 1993-309277

DERWENT-WEEK: 200010

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Anti-fogging films for glass or  
plastic mouldings - has  
hydrophilic anti-fogging layer obtd.  
by curing  
hydrophilic anti-fogging agent on one  
side of  
polycarbonate film

PATENT-ASSIGNEE: HAYAKAWA RUBBER KK[HAYA]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0023805 (February 10, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 05222227 A		August 31, 1993	N/A
010	C08J 007/04		
JP 3004795 B2		January 31, 2000	N/A
010	C08J 007/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 05222227A	N/A	
1992JP-0023805	February 10, 1992	
JP 3004795B2	N/A	
1992JP-0023805	February 10, 1992	
JP 3004795B2	Previous Publ.	JP 5222227
N/A		

INT-CL (IPC): B32B007/02, B32B027/36, C08F002/00,  
C08F299/02,  
C08J007/04, C08L069:00, C09D004/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05222227A

BASIC-ABSTRACT:

Film comprises (a) a hydrophilic anti-fogging layer formed

by curing an active  
energy ray-curable hydrophilic anti-fogging agent on one  
side of (b) a  
polycarbonate film with a thickness of 50-150 micron at a  
thickness ratio of  
(a):(b)= 0.1-0.4:1.

Pref. at least one of the non-anti-fogging surface of the  
polycarbonate film,  
where the anti-fogging layer is absent, and the surface of  
a transparent  
moulding is wetted with a liq. and both surfaces are  
adhered to prevent fogging  
of the moulding.

USE/ADVANTAGE - The anti-fogging films have less warps and  
distortion by water  
absorption, can be fixed on the surface of transparent  
mouldings without strong  
adhesives and peeled easily, enabling the change of the  
anti-fogging films.  
Films are useful for preventing fogging of the surface of  
glass and plastic  
mouldings.

In an example, anti-fogging agent consisting of 100 pts.  
'Aronix M-1200'  
(RTM)' an urethane acrylate, 200 pts. polyethylene glycol  
diacrylate, 25 pts.  
2-hydroxyethyl acrylate, 25 pts. 2-hydroxyethyl  
methacrylate, 10 pts.  
phosphoric acid methacrylic acid monoester, 10 pts.  
dipentaerythritol  
hexaacrylate and 10 pts. of a photopolymerisation  
initiator was applied on a  
50 micron thick polycarbonate film and then film was cured  
by irradiating 1000  
mJ/cm<sup>2</sup> of an UV light from a high pressure Hg lamp to give  
an anti-fogging film  
with a 5 microns anti-fogging layer on the polycarbonate  
film.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTI FOG FILM GLASS PLASTIC MOULD HYDROPHILIC  
ANTI FOG LAYER  
OBTAIN CURE HYDROPHILIC ANTI FOG AGENT ONE SIDE  
POLYCARBONATE FILM

DERWENT-CLASS: A23 A82 G02 P73

CPI-CODES: A05-E06B; A09-A; A11-C02B; A12-S06; G02-A05;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; P1592\*R F77 ; M9999 M2017 ; M9999 M2153\*R ; M9999 M2813 ;

L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073

Polymer Index [1.2]

017 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D82 F47 ;  
P0975 P0964

F34 ; H0000 ; P0055 ; M9999 M2017 ; M9999 M2153\*R ;  
M9999 M2813

; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073

Polymer Index [1.3]

017 ; B9999 B3407 B3383 B3372 ; B9999 B4455 B4240 ;  
K9869 K9847

K9790 ; K9712 K9676 ; ND09

Polymer Index [1.4]

017 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999 B5334 B5298 B5276  
; N9999

N5721\*R ; N9999 N7192 N7023 ; K9574 K9483 ; ND01 ;  
K9698 K9676 ;

B9999 B3758\*R B3747 ; Q9999 Q7227 Q7114 ; K9676\*R

Polymer Index [1.5]

017 ; R01454 G0362 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10  
D12 D51 D53

D58 D63 D85 F27 F26 F41 ; R01463 G0408 G0384 G0339  
G0260 G0022 D01

D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D86 F27 F26 F41 ; A999 A179  
A157 ; A999

A771

Polymer Index [1.6]

017 ; D95 F34 D55 D51 D01 D58 D63 F41 D12 D10 D53 D84  
F53 D11 ;

A999 A179 A157 ; A999 A771

Polymer Index [2.1]

017 ; P0862 P0839 F41 F44 ; S9999 S1285\*R

Polymer Index [2.2]

017 ; B9999 B5243\*R B4740 ; K9529 K9483

Polymer Index [2.3]

017 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999 B5334 B5298 B5276  
; N9999

N5721\*R ; N9999 N7192 N7023 ; K9574 K9483 ; ND01 ;  
K9698 K9676 ;

B9999 B3758\*R B3747 ; Q9999 Q7227 Q7114 ; K9676\*R

Polymer Index [3.1]

017 ; P0000 ; S9999 S1434

Polymer Index [3.2]

017 ; K9574 K9483 ; K9676\*R ; B9999 B4397 B4240 ;  
K9790\*R ; N9999

N5721\*R ; N9999 N7192 N7023

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0204 0224 0226 0231 0590 1279 1288 1292  
1294 1588 1594 2014  
2016 2020 2021 2194 2198 2300 2419 2488 2493 2513 2545 2596  
2604 2654 2726 3250  
3252 3253 3267 3269

Multipunch Codes: 017 02& 028 04- 074 081 147 150 198 228  
231 31- 336 341 353  
359 40- 431 44& 443 446 473 477 48- 516 52& 524 532 533 535  
54& 541 542 55& 58-  
59& 597 600 688 720 723 017 04- 143 155 157 158 431 435 443  
446 477 54& 541 542  
55& 57& 575 59& 596 597 600 017 431 446 476

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-137631

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-238061

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222227

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	CFD S	7258-4F		
B 3 2 B 7/02	1 0 3	7188-4F		
27/36	1 0 2			
C 0 8 F 2/00	MCT	7442-4J		
299/02	MRR	7442-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-23805

(22)出願日 平成4年(1992)2月10日

(71)出願人 591000506

早川ゴム株式会社

広島県福山市箕島町南丘5351番地

(72)発明者 木村 哲也

広島県福山市千田町千田4120番地

(72)発明者 櫻井 俊男

広島県福山市瀬戸町明王台E12-9

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 防曇性フィルム及びその使用方法

(57)【要約】

【目的】 吸水による反りや変形が少なく、強力な粘着剤なしに透明成形品の表面に固定することができ、かつ簡単に剥がすことができるような、防曇性フィルムを提供することである。

【構成】 厚さ50～150 μm のポリカーボネートフィルムの一方の面に、活性エネルギー線硬化型親水性防曇剤の硬化によって親水性防曇層を形成する。この親水性防曇層の厚さは、前記ポリカーボネートフィルムの厚さの10%以上、40%以下である。この防曇性フィルムのポリカーボネートフィルムのうち親水性防曇層を設けていない非防曇面と、透明成形品の表面との少なくとも一方を液体で濡らし、この非防曇面を透明成形品の表面に貼付して透明成形品の曇りを防止する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さ50～150  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルムと、このポリカーボネートフィルム的一方の面に活性エネルギー線硬化型親水性防曇剤の硬化により形成された親水性防曇層とを備え、この親水性防曇層の厚さが、前記ポリカーボネートフィルムの厚さの10%以上、40%以下である、防曇性フィルム。

【請求項2】 請求項1記載の防曇性フィルムのポリカーボネートフィルムのうち前記親水性防曇層を設けていない非防曇面と、透明成形品の表面との少なくとも一方を液体で濡らし、この非防曇面を透明成形品の表面に貼付して透明成形品の曇りを防止する、防曇性フィルムの使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス成形品、プラスチック成形品などの表面の曇りを防止するための防曇性フィルム及びその使用方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、無機ガラス、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロースエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)樹脂等は、その優れた透明性を生かして、窓ガラス(グレージング)、ヘルメットシールド、スキーゴーグル、水中眼鏡、産業用保護眼鏡、ミラー等の材料として広く利用されている。しかしながら、これらの透明性成形製品には、表面が露点温度以下になると、大気中の水分が細かい水滴となって表面に結露し、視野を損なうという、致命的に重大な問題がある。

【0003】この問題を解決する為に、種々の防曇加工法が提案されている。例えば、前記各種透明性樹脂に界面活性剤を加えたものや、これらをガラスや結露性合成樹脂の表面に塗布するとか、フィルムにして貼付する方法が行われている。従来の防曇性フィルムは、上記の塗布剤をポリエチレンテレフタレートフィルムにコーティングしたものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、吸水により塗布層が膨潤し、フィルムに応力が著しくかかる為、反りが著しい。又、ポリエチレンテレフタレートフィルム自体が吸湿性をある程度有する為、一方の面が他方の面より高湿度となった場合、吸湿して膨張し、反りが発生する。そのため、従来の防曇性フィルムでは、強粘着性の粘着剤層を設けたり、接着剤で固定することにより、フィルムを強固に保持し、フィルムの反りを抑えなくてはならなかった。即ち、従来の防曇性フィルムは、強粘着性の粘着剤で、ガラス、プラスチック製品等の透明製品に貼り合わされている為、防曇層が吸水して膨潤しても、フィルムの反りによる剥がれは生じにくくなってい

る。しかし、防曇性フィルムを利用している最中に、防曇性フィルムが汚れたり、部分的に傷が付いたり、防曇性が低下したために、交換したい場合がある。しかし、防曇性フィルムは、透明成形品に強固に粘着しているので、非常に剥がしにくい。また、剥がすことができたとしても、表面に粘着剤が残るので、好ましくない。

【0005】本発明の課題は、吸水による反りや変形が少なく、強力な粘着剤なしに透明成形品の表面に固定することができ、かつ簡単に剥がすことができる、防曇性フィルムを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、厚さ50～150  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルムと、このポリカーボネートフィルム的一方の面に活性エネルギー線硬化型親水性防曇剤の硬化により形成された親水性防曇層とを備え、この親水性防曇層の厚さが、前記ポリカーボネートフィルムの厚さの10%以上、40%以下である、防曇性フィルムに係るものである。

【0007】また、本発明は、防曇性フィルムのポリカーボネートフィルムのうち前記親水性防曇層を設けていない非防曇面と、透明成形品の表面との少なくとも一方を液体で濡らし、この非防曇面を透明成形品の表面に貼付して透明成形品の曇りを防止する、防曇性フィルムの使用方法に係るものである。

## 【0008】

【作用】本発明者は、以下の点に着目して研究を進め、本発明を完成するに至った。従来の防曇性フィルムの反りの原因は、防曇層及びその支持フィルムの両方が吸水性の比較的大きな材料を用いている点にある。しかしながら、支持フィルムが非吸水性であり、かつ総厚みに占める割合が大である場合には、フィルムの反りの現象は大きく緩和されるはずである。この点を具体的に追求した結果、吸水性を有する親水性防曇層の厚みを非吸水性のポリカーボネートフィルムの厚みの40%以下とし、これらを組み合わせることにより、湿度差による防曇性フィルムの反りを大きく緩和させることができた。

【0009】又、ポリカーボネートフィルムは、吸湿性が著しく少なく、湿度による反りが発生しないが、その反面、表面活性が高く、ガラス、鏡、各種プラスチックなどの表面への付着力が高い。この付着力は、接着剤、粘着剤などを塗布して貼着した面に比べると剥離強度が低い。しかし、ポリカーボネートフィルムの非防曇面がガラス面等を液体で濡らし、この非防曇面をガラス面やプラスチック面に直接貼付すると、自重や多少の風力に抗して充分耐え、剥がれ落ちることがない事を本発明者は発見した。これにより、非防曇性フィルムを固定した後も、必要に応じて比較的容易に剥がし、交換できるようになった。しかも、透明成形品の側に粘着剤や汚れが残ることもない。

【0010】しかも、このような貼付方法は、前記した

ように防曇性フィルムの反りを抑制できるようになったから、初めて実施できるのである。仮に、従来の防曇性フィルムを粘着剤なしにガラス等の表面に付着させても、防曇性フィルムが反れば、すぐに剥げ落ちてしまう。

【0011】ポリカーボネートフィルムの厚さは、可撓性、剛性等の物理的性質によって決まる貼り付けやすさを考慮し、50~150  $\mu\text{m}$  のものを用いる。これが50  $\mu\text{m}$  未満であると、ポリカーボネートフィルムの剛性が低く、150  $\mu\text{m}$  を超えると、可撓性が低くなるので、貼り付けにくくなる。しかも、こうした厚さ限定に加え、粘着剤を用いた場合とくらべて、貼付の際に、ポリカーボネートフィルムにしわが寄ったり、気泡が入ったりするおそれがないので、一層貼付が容易である。

【0012】また、多くの透明プラスチックの内でも、特にポリカーボネートフィルムは、透明性、耐水性、耐衝撃性等に優れた高剛性のフィルムで、一面を高温下においても吸湿性が少ない為反りがなく、防曇性フィルムの支持体として適している。

【0013】本発明では、活性エネルギー線硬化型防曇剤をポリカーボネートフィルムの一方の面に塗布し、この塗布層を硬化させて親水性防曇層を形成する。これは、省エネルギー、無公害、高生産性、低トータルコスト、等の観点より好ましく、又、表面硬度と防曇性とのバランスに優れている。

【0014】活性エネルギー線硬化型親水性防曇剤は、配合種類に特に制限はないが、塗工性、硬化性、硬化収縮性、無色透明性、臭気、等を考慮して、親水性の(メタ)アクリロイル基含有モノマー、親水性の(メタ)アクリロイル基含有オリゴマー、エン/チオール反応型モノマー又は(及び)オリゴマー、カチオン重合型モノマー又は(及び)オリゴマー、界面活性剤、光重合開始剤、等公知の原料をそれぞれ選び、組み合わせて、調製したものをを用いる。

【0015】親水性の(メタ)アクリロイル基含有モノマー、及び親水性の(メタ)アクリロイル基含有オリゴマーは、防曇層の架橋、吸水性、水親和性、表面硬度、等を調整する成分である。親水性の(メタ)アクリロイル基含有モノマーとしては、以下のものを例示できる。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メ

タ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体のモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸モノアクリレート、エチレンオキシド-プロピレンオキシド変性フタル酸のモノ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタアクリロキシプロトリメチルアンモニウムクロライド、等の水酸基を一基以上含有するモノ(メタ)アクリレート化合物。

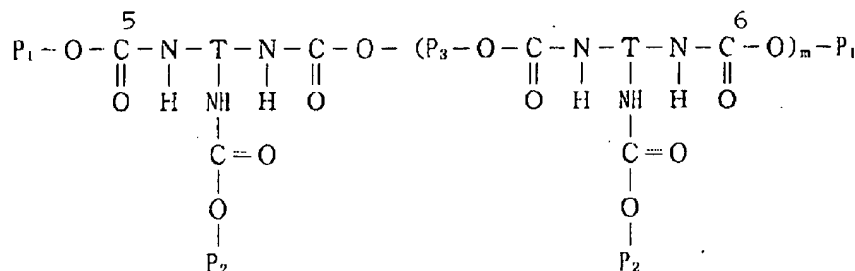
10 【0016】トリグリセロールジアクリレート、グリセリンモノアクリレートモノメタアクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、エピクロルヒドリン変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エピクロルヒドリン変性プロピレングリコールジアクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチルプロパントリアクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジアクリレート、等の水酸基を一基以上含有するジ又はトリ(メタ)アクリレート化合物。ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、等のアミノ基含有の(メタ)アクリレート。モルホリンアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、等のアクリルアミド。エチレンオキシド変性フタル酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸(メタ)アクリレート、等のカルボキシル基含有の(メタ)アクリレート。N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム。これらの親水性の(メタ)アクリロイル含有モノマーは、一種又は二種以上を併用して用いる。

【0017】親水性の(メタ)アクリロイル基含有オリゴマーとしては、エチレンオキシドブロック鎖を主鎖に含有するポリエステル型ウレタン(メタ)アクリレート、エチレンオキシドブロック鎖を主鎖に含有するポリエーテル型ウレタン(メタ)アクリレート、等のウレタン(メタ)アクリレートがある。

【0018】又、より高度な防曇性を要求される場合には、下記一般式で表わされる防曇性オリゴマーを用いる。下記の防曇性オリゴマーは、防曇性に関する濡れ性、耐水性に関する疎水性基と親水性基とのバランス、架橋密度等を調整できる、新規な防曇性ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーである。

【0019】

【化1】



【0020】 $\text{P}_1$ 、 $\text{P}_2$ は、それぞれ一基の水酸基を有するアルコール化合物の水酸基を除いた残基であり、 $\text{P}_1$ と $\text{P}_2$ との少なくとも一方がアクリロイル基又はメタアクリロイル基を含み、 $\text{P}_3$ は、ポリオール化合物の水酸基を除いた残基であり、ここで $\text{P}_1$ 、 $\text{P}_2$ 、 $\text{P}_3$ のうち少なくとも一つがポリエチレンオキサライドブロック

【化2】



を含有する（ $n$ は5〜200の整数である。）。Tは、トリイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた残基、 $m$ は0〜20の繰り返し単位数である。）

【0021】これらの親水性の（メタ）アクリロイル基含有のオリゴマーは、一種又は二種以上を併用して用いる。

【0022】界面活性剤は、水滴の表面張力を下げる役目をするもので、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の、市販のものを用いることができる。又、特殊なものとして、ノニオン系のフルオロカーボン界面活性剤類、光重合性リン酸基含有のポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、等も用いることができる。界面活性剤は、一種もしくは二種以上を併用して使用する。

【0023】活性エネルギー線として紫外線を用いる場合は、光重合開始剤は、紫外線を照射することによって、ラジカルを発生し、（メタ）アクリロイル基の重合を開始する役目があり、必須成分となる。しかしながら、紫外線以外の活性エネルギー線、例えば、電子線やコバルト線による硬化の際には、特に必要ではない。

【0024】光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、等のアセトフェノン系、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、等のベンゾフェノン系、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソ\*50

\*プロピルチオキサントン、等のチオキサントン系、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-( $\alpha$ -エトキシカルボニル)オキシム、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、等がある。光重合開始剤は、一種もしくは二種以上を併用して使用する。又、これらの光重合性開始剤に、硬化性を調整する為に、光重合増感剤を併用してもよい。

【0025】上記の活性エネルギー線硬化型親水性防曇剤は、比較的低粘度の液体であり、特に溶媒を添加しなくても塗工可能である。このことは、加工ラインにおいて特に溶媒の乾燥工程が不要であることを意味し、極めて有利である。しかしながら、更により以上の膜厚調整、鏡面性向上等の目的で、溶媒を添加しても差し支えない。この際、使用できる溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール等のアルコール類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ類が好ましい。

【0026】ポリカーボネートフィルムに前記防曇剤をコーティングするには、任意の塗装方法が採用される。例えば、スプレー法、ディップ法、フローコート法、ロールコート法、バーコート法、カーテンフロー法、スピンコート法、スクリーン印刷法、等、何れの方法でも差し支えない。塗装直後または数分セッティングした後、紫外線等の活性エネルギー線を照射する事により、硬化被膜を形成させる。使用する紫外線照射装置は、250〜400nmの波長の紫外線を照射する高圧水銀灯、等が適している。標準照射条件は、ランプ出力80〜120w/cm、ランプ距離5〜30cm、コンベア速度1〜10m/min程度が好ましい。

【0027】防曇層の厚みは、ポリカーボネートフィルムの厚さの10%以上、40%以下の厚みである。10%未満の厚みの場合、吸水性が乏しくなり、防曇性が低下し、好ましくない。又、40%を超える厚みの場合、吸水により応力がポリカーボネートフィルムへ移動し、反りを発生してしまい、好ましくない。

【0028】このようにして得られた本発明の防曇性フィルムを、ガラス、プラスチック製品等の透明製品に貼り合わせる為には、被着体（透明製品）に水ないし界面活性剤の溶液（セッケン水等の液体）を塗って、ポリカーボネートフィルムの非防曇面を泡の入らないように貼り合わせ、間の液体をしごきながら排除して貼り付けるの

が好ましい。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

(新規な防曇性ウレタンアクリレートオリゴマーAの合成例：m=3の例)攪はん器、還流冷却器付きの11容の反応器に、トリイソシアネートとして、「マイテック215 A」(三菱化成社製、トリメチロールプロパンにイソホロンジイソシアネート3モル付加したイソシアネートアダクト体、分子量800、固形分75%酢酸エチル溶液) 56.89 gを酢酸エチル80gに予め溶解した溶液を入れた。攪はんしながらN<sub>2</sub>ガス置換を行い、温度を50℃に昇温して、一定に保った。次に、(メタ)アクリロイル基含有のアルコールとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート(以下、HEAと略す)6.19g、ウレタン化触媒として、ジブチルチンジラウリレート(以下、DBTDLと略す)0.84 gを酢酸エチル18gに溶解した溶液を加え、温度を50℃に保ち3時間反応させた。

【0030】次にグリコール化合物として、「ニューポールPE-68」(日本油脂社製、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体、Mw 8800、以下「PE-68」と略す)234.7 gを酢酸エチル234.7 gに溶解した溶液を加え、温度を50℃に保ち、2時間反応させた。

【0031】更に、残りの「PE-68」117.3 gと「HEA」3.09 gを酢酸エチル120.12 gに溶解した溶液を加え、60℃に保ち5時間反応させた。IR測定により、2250 cm<sup>-1</sup>に現われるNCOの特性吸収がなくなった事を確認して、反応を終了させ、温度を25℃に戻した。この反応液を真空乾燥器にいれ、50℃に保ち、真空ポンプで減圧して、酢酸エチルを除去し、白色固体のオリゴマーを得た。このオリゴマーを「オリゴマーA」とする。

【0032】(防曇剤の準備)下記表1に示す各配合剤を混合して、紫外線硬化型防曇剤A、B、C、D、Eを製造した。ただし、表1中の各数値は、各配合剤の添加量を「重量部」単位で表したものである。また、表1中の成分は以下のものである。

ウレタンアクリレート1：「アロニックスM-1200」

(東亜合成化学株式会社製)、2官能性、無黄変型ウレタンアクリレート

ウレタンアクリレート2：「紫光7000B」(日本合成化学株式会社製)、無黄変型ウレタンアクリレート

「D-1173」：「ダロキュア1173」(メルク社製)光重合開始剤

オリゴマーA：前述

【0033】

【表1】

		9					10				
防曇剤の種類		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
ウレタンアクリレート1		100	100	—	—	—	100	100	—	—	—
2		—	—	100	—	—	—	—	100	—	—
ポリエチレングリコールアクリレート		200	—	200	—	—	200	—	200	—	—
ペンタエリスリトールトリアクリレート		—	—	10	50	5	—	—	—	—	—
2-ヒドロキシエチルアクリレート		25	100	25	—	—	25	100	25	—	—
2-ヒドロキシエチルメタアクリレート		25	100	25	—	10	25	100	25	—	10
リン酸メタクリル酸モノエステル		10	10	10	—	—	10	10	10	—	—
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート		10	50	—	—	—	10	50	—	—	—
「D-1173」		10	10	10	5	5	10	10	10	5	5
オリゴマーA（合成例のオリゴマー）		—	—	—	100	100	—	—	—	100	100
エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジアクリレート		—	—	—	50	10	—	—	—	50	10
合 計		380	370	380	205	130	380	370	380	205	130

【0034】（防曇性フィルムの製造）下記表に示す所定厚さを有するポリカーボネートフィルム又はポリエチレンテレフタレートフィルムを用意した。そして、各支持フィルムの表面に、アプリケーションを用いて防曇剤A、B、C、D又はEを塗布し、この塗布層に紫外線を照射して硬化させた。紫外線照射装置は、オーク製作所株式会社製の「ORM-2077A」（高圧水銀灯80W/cm<sup>2</sup>×3灯式、ランプ距離15cm）を用いた。紫外線積算光量は1000 mJ/cm<sup>2</sup>とした。

【0035】（防曇性フィルムの評価）得られた各防曇性フィルムを鏡のガラス面に水貼りした。即ち、各防曇性フィルムの非防曇面とガラス面との間を水で濡らして防曇性フィルムを貼付し、防曇性フィルムを指で押しながら水を間から押し出し、フィルムを固定した。この状態の防曇性フィルムについて、下記の各特性を評価し

\*た。この結果を表に示す。

【0036】（透明性）全光線透過率計にて測定した。90%以上の透過率の場合、「○」とした。90%未満70%以上の透過率の場合、「△」とした。70%未満の透過率の場合、「×」とした。

（クロスハッチテスト）カッターナイフにて、1mm目のゴバン目を100つくり、セロテープ剥離テストを行い、ゴバン目の残数を調べた。剥離の全くない場合、「100/100」、全剥離は「0/100」とした。なお、（耐水後）は、80℃温水中に試料を浸漬し、ウェスにて水をふきとり、その直後に同様にテストを行った。

（直接蒸気テスト）ガラス板に防曇性フィルムを水貼りして試料を作り、50℃の蒸気をフィルムの防曇面に30分直接当て、反りの発生の有無をみた。反りのない場合、「○」とした。反りの発生した場合は「×」とし

た。

【0037】(防曇性)(直接蒸気テスト)と同じ条件で試験を行い、曇りの発生の有無を目視により観察した。曇りの発生なき場合、「○」、曇りの発生した場合、「×」とした。

(剥がし易さ)上記の直接蒸気テストの後、常温まで冷却放置し、手で剥がして、剥がしやすさの感覚テストを3名で判断した。弱い力で剥がせる場合を「○」、強い力を加えないと剥がせない場合を「×」とした。

(貼付け易さ)上記したガラス面への水貼りのしやすさについて、3名の感覚テストを行った。防曇性フィルムとガラス面との間に気泡の混入がなく、水の膜を薄くして貼り付けることが容易な場合を「○」とした。これにある程度の圧力が必要な場合は「△」とした。気泡が混入し易かったり、防曇性フィルムを指でしごいて水の膜を薄くすることが難しかった場合は「×」とした。

【0038】

【表2】

13

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ポリカーボネートフィルムの厚さ ( $\mu\text{m}$ )	50	50	100	100	150	150	50	50	100	100	150	150	50	50	100	100	150	150	100	100
ポリエチレンテレフタレート フィルムの厚さ( $\mu\text{m}$ )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
防曇剤の種類	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	D	E
防曇層の厚さ( $\mu\text{m}$ )	5	15	5	30	5	40	5	15	5	30	5	40	5	15	5	30	5	40	15	30
透 明 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
クロスハッチテスト	初期	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
	耐水後	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
直接蒸気テスト(反り)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防 曇 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
剥 が し 易 さ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
貼 付 け 易 さ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	△	○	○

14

【0039】

\* \* 【表3】

15

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ポリカーボネートフィルムの厚さ(μm)	25	25	200	200	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	16
ポリエチレンテレフタレートフィルムの厚さ(μm)	-	-	-	-	25	25	50	50	100	100	100	100	-	-	16
防曇剤の種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	A	B	16
防曇層の厚さ(μm)	5	10	5	40	5	10	5	15	5	40	5	5	50	50	16
透 明 性	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	16
クロスハッチテスト	初期	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	16
	耐水後	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	16
直接露気テスト(反り)	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	16
防 曇 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	16
剥 が し 易 さ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	16
貼 付 け 易 さ	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	16

【0040】表に示した結果から解るように、まずポリ 40\*【0041】

エチレンテレフタレートフィルムは透明性が劣っている。クロスハッチテストでは、各例とも良好であり、十分な付着強度が得られている。ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた場合は、防曇性フィルムの反りが大きいので、剥げ落ちてしまう。また、ポリカーボネートフィルムの厚さを50~150 μm とすると、防曇性フィルムを貼り付け易い。また、防曇層が厚い比較例13、14では、やはり反りが見られる。

\*

【発明の効果】以上述べたように、本発明の防曇性フィルムによれば、湿度変化による反りが発生せず、かつ強固な粘着剤や接着剤なしに透明成形品の表面に貼付、固定できる。このように固定しても、防曇性フィルムが反らないので、反りに伴う応力によって防曇性フィルムが剥げることもない。従って、防曇性フィルムを比較的容易に剥がし、交換することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
C09D 4/02  
// C08L 69:00

識別記号  
PDR

庁内整理番号  
7921-4J  
8416-4J

FI

技術表示箇所